517,951

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004年11月4日 (04.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/094537 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09C 1/48, 1/58, C09D 11/00, 11/02, 11/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005908

(22) 国際出願日: 2004年4月23日 (23.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-117995 2003年4月23日 (23.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1630811 東京都新宿区西新宿２丁目４番１号 Tokyo (JP). オリエント化学工業株式会社 (ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES, LTD) [JP/JP]; 〒5350022 大阪府大阪市旭区新森１丁目７番１４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 百瀬 雅之 (MOMOSE, Masayuki) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和３丁目３番５号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 金谷 美春 (KANAYA, Miharu) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和３丁目３番５号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 伊東 草子 (ITOH, Sohko) [JP/JP]; 〒5350022 大阪府大阪市旭区新森１丁目７番１４号 オリエント化学工業株式会社内 Osaka (JP). 柳生 龍哉 (YAGYU, Tatsuya) [JP/JP]; 〒5350022 大阪府大阪市旭区新森１丁目７番１４号 オリエント化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階TMI総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MODIFIED CARBON BLACK DISPERSION LIQUID AND WATER BASE INK CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 改質カーボンブラック分散液及びそれを含有する水性インキ

(57) Abstract: A water base ink for use in inkjet printer printing, writing material, etc., which is low in sedimentation rate so as to exhibit low clogging tendency, being free from viscosity increase or increase of carbon black particle size and which can be stably stored for a prolonged period of time, realizing printing with velvety black at high printing density; and a modified carbon black dispersion liquid for use in the preparation thereof. In particular, a liquid having, dispersed therein, modified carbon black obtained by oxidizing raw carbon black powder, which modified carbon black at its surface comprises carboxyl groups and lactone groups, the lactone groups amounting to 0.8 to 1.1 times, in molar ratio, that of carboxyl groups and amounting to 500 μmol/g or more in terms of molarity per weight of modified carbon black.

(57) 要約: 本発明は、インクジェットプリンタ印刷や筆記具等に使用され、沈降率が低くて目詰まりし難く、粘度やカーボンブラックの粒径が増大せず、長期間安定して保存でき、かつ深みのある黒で印字濃度の高い印刷をする水性インキ、及びそれを調製するために用いられる改質カーボンブラックの分散液を提供する。本発明は、カーボンブラック原末を酸化処理して得た改質カーボンブラックが分散している液であって、該改質カーボンブラックは表面に、カルボキシル基と、その０．８～１．１倍のモル比であって該改質カーボンブラックの重量当たりのモル数で５００μｍｏｌ／ｇ以上のラクトン基とを、有している。

WO 2004/094537 A1

明　細　書

改質カーボンブラック分散液及びそれを含有する水性インキ

技術分野

本発明は、記録液や筆記具等に用いられるもので、改質カーボンブラックを分散させた分散液、及びそれを含有する水性インキに関するものである。

背景技術

インクジェットプリンタで黒色を印刷する水性インキの着色剤として、カーボンブラックが汎用されている。

一般にカーボンブラックの原末は、略球状の一次粒子が集合した一次凝集体であるアグリゲート同士が、ファンデルワールス力や単なる集合、付着、絡み合い等により形成されたアグロメレートと呼ばれる二次凝集塊となったものである。このようなカーボンブラック原末は、未処理のままでは水へ分散することなく直ちに沈降してしまう。

カーボンブラック原末と、それを水に分散させる分散剤とが含まれている水性インキは、粘度が高いため、印刷し難いものである。そこで、分散剤を用いなくても、カーボンブラック原末が水に分散し易くなるように、原末の表面を酸化してカルボキシル基のような親水性官能基を導入した改質カーボンブラックが用いられる。

このような改質カーボンブラックとして、本出願人らは、特許文献１において、その比表面積と、ＤＢＰ吸油量（カーボンブラック１００ｇが吸収するジブチルフタレートの量）とが特定されたものを開示している。

（特許文献１）　特開２０００－３１９５７３号公報

この改質カーボンブラックを含む水性インキは、粘度が低いうえ、印字濃度値が高いので、深みのある黒で濃い印刷をすることができる。水性インキは、インクジェット用記録インキとして用いるのに際し、実用上充分な経時安定性を有する必要がある。従来の水性インキは、長期間経過後、粘度が増加したり、

カーボンブラック粒子がさらに凝集して沈降し易くなったりして、保存安定性が必ずしも充分ではないものがあった。したがって、より一層、沈降率が低くて目詰まりし難い水性インキが望まれていた。

発明の開示

本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、インクジェットプリンタ印刷に使用され、沈降率が低くて目詰まりし難く、粘度やカーボンブラックの粒径が増大せず、長期間安定して保存でき、かつ深みのある黒で印字濃度の高い印刷をする水性インキ、及びそれを調製するために用いられる改質カーボンブラックの分散液を提供することを目的とする。

本発明は、カーボンブラック原末を酸化処理して得た改質カーボンブラックが分散している液において、該改質カーボンブラックは表面に、カルボキシル基と、その０．８～１．１倍のモル比であって該改質カーボンブラックの重量当たりのモル数で５００μｍｏｌ／ｇ以上のラクトン基とを、有していることを特徴とする改質カーボンブラックの分散液である。

発明を実施するための最良の形態

前記の目的を達成するためになされた本発明の改質カーボンブラックの分散液は、カーボンブラック原末に適度な程度の酸化処理して得た改質カーボンブラックが、分散したものである。改質カーボンブラックは、この酸化処理により、カーボンブラック原末の表面にさらにラクトン基やカルボキシル基が導入されたものである。改質カーボンブラックは表面に、カルボキシル基と、その０．８～１．１倍、好ましくは０．８５～１．０５倍、更に好ましくは０．９～１．０倍のモル比であって該改質カーボンブラックの重量当たりのモル数で５００μｍｏｌ／ｇ以上、好ましくは６００μｍｏｌ／ｇ以上、更に好ましくは７００～９００μｍｏｌ／ｇのラクトン基とを、有している。

改質カーボンブラックの表面のカルボキシル基は、同じくモル数で７００μｍｏｌ／ｇ以上、好ましくは７００～９００μｍｏｌ／ｇであってもよい。

親水性官能基であるカルボキシル基やラクトン基を前記範囲で有している

改質カーボンブラックは、分子同士間に大きな静電的な斥力が働いており、ラクトン基が比較的多いことと相俟って、凝集し難いものとなっている。さらに、改質カーボンブラックは、親水性官能基を有するため水との相互作用が強く、カルボキシル基やラクトン基が適度な比でカーボンブラック表面に存するため、水に分散させ易く、沈降し難くて安定なものとなっている。

そのため、改質カーボンブラックは、分散剤がなくても、水に分散及び／または溶解させることができる。改質カーボンブラックに、水を添加したりその後濃縮したりして、所望の改質カーボンブラック濃度の分散液を調製することができる。分散液には、必要に応じて、適切な任意の水溶性有機溶剤や防腐剤のような添加物が、加えられていてもよい。

改質カーボンブラックの分散液は、温度変化による安定性に優れている。７０℃で５週間経過時でも、平均粒子径変化率が１５％以下であることが好ましく、１０％以下であると一層好ましい。上記変化率は平均粒径が増大する変化が著しい場合、特に問題である。

また、改質カーボンブラックの分散液は、粘度変化が起こらず、安定性に優れている。７０℃で５週間経過時でも、粘度変化率が１０％以下であることが好ましい。上記変化率は粘度が増大する変化が著しい場合、特に問題である。

カーボンブラック原末は、公知のカーボンブラックの製造方法で製造されたものであり、ファーネス法で得られたカーボンブラック、チャンネル法で得られたカーボンブラック等であってもよい。ファーネス法は、約２０００℃迄の高温に耐え得るレンガで内張りされた特殊な燃焼炉に燃料（ガスや油）と空気とを導入し、完全燃焼させ１４００℃以上の高温雰囲気を形成した上で液状の原料油を連続的に噴霧し熱分解させ、炉内後段で生成したカーボンブラックを含む高温ガスに水を噴霧し反応を停止させた後、バッグフィルターでカーボンブラックと排ガスとに分離するというカーボンブラック原末の製造方法である。このような製造方法に従い、カーボンブラック原末の表面にも、少量のラクトン基やカルボキシル基が導入される。この現象は製造方法とともに、カーボンブラックのストラクチャーの形状や表面構造に深く関わり、またこれがカーボンブラック原末の酸化して得られる改質カーボンブラックに対し重要な

因子となることが分かった。

前記改質カーボンブラックは、カルボキシル基と、その０．６５～１．１倍のモル比であって、カーボンブラック原末の重量当たりのモル数で、２０μｍｏｌ／ｇ以上のラクトン基とを、予めその表面に有しているカーボンブラック原末を、酸化処理したものであることが好ましい。

また、改質カーボンブラックは、一次粒子径（一次粒子径の平均値）が１１～１８ｎｍ、ＢＥＴ比表面積が少なくとも１８０m^2／ｇ、好ましくは１８０～２６０m^2／ｇであり、ＤＢＰ吸油量（カーボンブラック原末１００ｇが吸収するジブチルフタレートの量：本明細書内ではＤＢＰ吸油量と記載する）が少なくとも１８０ｍＬ／１００ｇ、好ましくは１８０～３００ｍＬ／１００ｇ、一層好ましくは１９０～２５０ｍＬ／１００ｇのカーボンブラック原末を、酸化処理したものであってもよい。

このような一次粒子径のカーボンブラック原末から得られた改質カーボンブラックは、その平均粒子径が１５０～２５０ｎｍであっても、それを含む水性インキの沈降率を３０％以下と低くさせ、この水性インキを噴出するインクジェットプリンタのノズルの目詰まり、沈降、及び変質を惹き起し難く、実用的な数年間の長期保存安定性を発現させる。

改質カーボンブラックは分散安定性が良好なため、発明のカーボンブラック分散液、並びに、水性インキにおいても、沈降率が低い。この沈降率は改質カーボンブラック濃度５重量％に調製した液を遠心分離し、遠心分離処理前と処理後の液を希釈し、５００ｎｍ波長で吸光濃度を測定して、その変化率で表す。

具体的には、下記のように測定する。

改質カーボンブラック濃度５重量％、グリセリン１０重量％、ジエチレングリコールーモノーｎーブチルエーテル１０重量％に調製した液３０ｇを沈降管に封入し、１１０００Ｇの重力加速度で１０分間遠心分離処理を行う。その上澄み液４ｇを精秤し、１Ｌメスフラスコで希釈する。この希釈液を５ｍＬホールピペットに量り取り、１００ｍＬメスフラスコで希釈する。この液の５００ｎｍ波長における吸光度Ｗ１を測定する。同様に遠心処理前の調製液を希釈したときの吸光度Ｗ０を測定し、

[数１]

$$\text{沈降率（\%）} = \left(1 - \frac{\text{吸光度値W1}}{\text{吸光度値W0}} \right) \times 100$$

の計算式により沈降率を算出する。

改質カーボンブラックは、前記のようにして得られた沈降率が、３０％以下、好ましくは２５％以下のものであるとよい。

このことにより、このような沈降率の改質カーボンブラックを含有するカーボンブラック分散液、及びこの分散液を用いて調製された水性インキは、たとえ改質カーボンブラックの平均粒子径が前記範囲のように比較的大きくても、数年間の長期保存後も沈降せず、変質しにくく安定である。またこの水性インキをインクジェットプリンタに使用した場合、インクジェットプリンタのインキ噴出ノズルの目詰まりを惹き起さず、スムーズに印字できる。さらにこの分散液やインキは、ＯＤ値が高いので、深みのある黒で濃い印刷等ができる。一方、前記範囲を超える沈降率を示すカーボンブラックを用いたインキは、目詰まりや長期保存による沈降を起こしてしまうおそれがある。

カーボンブラック原末の酸化処理の方法は、例えば、空気接触による酸化法；窒素酸化物、オゾンとの反応による気相酸化法；硝酸、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、亜塩素酸、過塩素酸、次亜ハロゲン酸塩、過酸化水素、臭素水溶液、オゾン水溶液等の酸化剤を用いる液相酸化法等であってもよい。プラズマ処理等により表面を改質してもよい。

特に好ましい酸化処理の方法は、次亜ハロゲン酸やその塩を用いてカーボンブラック原末を湿式酸化する方法である。次亜ハロゲン酸塩は、具体例には次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カリウムが挙げられ、反応性の点から次亜塩素酸ナトリウムがより一層好ましい。

カーボンブラック分散液の製造方法は例えば、ファーネス法により調製されたカーボンブラック原末を水に懸濁させた液に、次亜ハロゲン酸または／及び次亜ハロゲン酸塩の水溶液を加え、酸化処理を行い改質カーボンブラックを得て、直径０．６～３ｍｍのミル媒体とともに分散機で撹拌し、１００～５００

メッシュの金網で濾別し、濾液を限外濾過膜により脱塩する工程を少なくとも有し、これにより分散液を得るというものである。

次亜ハロゲン酸やその塩好ましくは次亜塩素酸ナトリウムの水溶液を酸化剤として用い酸化処理することにより、カーボンブラック原末の表面は酸化されて、ラクトン基、カルボキシル基等が導入される。次亜ハロゲン酸やその塩の使用量は、カーボンブラック原末のＢＥＴ比表面積の大きさに応じ、適宜調整される。

カーボンブラック原末を、その表面積あたり０．６×１０$^{-4}$～２．５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｍ^{2}、好ましくは０．６×１０$^{-4}$～１．５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｍ^{2}の塩素量の次亜ハロゲン酸または／及び次亜ハロゲン酸塩で酸化処理することによって安定性の良い改質カーボンブラックとなる。

ＢＥＴ比表面積が小さくなるほど次亜ハロゲン酸やその塩である次亜ハロゲン酸類の量を少なくし、ＢＥＴ比表面積が大きくなるほど次亜ハロゲン酸類の量を多くするように、調整することが好ましい。ＢＥＴ比表面積が小さくなるほど次亜ハロゲン酸類と反応する活性点が少なくなり、比表面積が大きくなるほど次亜ハロゲン酸類と反応する活性点が多くなるからである。活性点と反応する量以上の次亜ハロゲン酸を加えても反応に支障はないが、無駄な次亜ハロゲン酸を使用することになり、余計な脱塩操作が必要になる。活性点と反応する量以下の次亜ハロゲン酸量で反応を行なうと、目標とするラクトン基量、カルボキシル基量に到達せず、沈降率が高くなる結果、長期保存安定性が低下してしまう。

カーボンブラック原末を水に懸濁させる際、酸化処理を適度に行うために、カーボンブラックを充分に水に混合して馴染ませることが重要である。負荷の高い分散機や高速撹拌機等を用いて分散させてもよい。予めカーボンブラックに水溶性溶剤を浸透させてもよい。また水－水溶性溶剤の混合系で分散処理をしてもよい。

カーボンブラックの酸化処理・分散または粉砕する工程において、分散機または粉砕機としてボールミル、アトライター、フーロジェットミキサー、インペラーミル、コロイダルミル、サンドミル（例えば、「スーパーミル」、「ア

ジテーターミル」、「ダイノーミル」、「ビーズミル」の商品名の市販品）等を用いてもよい。その際、ミル媒体は、必ずしも用いなくてもよいが、用いた方が好ましい。ミル媒体は、直径０．６～３ｍｍのものが好ましく、具体的には、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、磁性ビーズ、ステンレス製ビーズ等が挙げられる。この酸化しつつ分散する工程での条件は、１０～７０℃で３～１０時間、回転数＝５００ｒｐｍ以上であることが好ましい。酸化反応は、一般に反応温度が高いほど進行し易いが、温度が高過ぎると次亜ハロゲン酸塩が分解してしまうので、４０～６０℃で行なうのが好ましい。

金網での濾過は、粗大粒子やミル媒体を取り除くために行なわれる。得られた濾液をｐＨ調整してもよい。得られた濾液中の過剰な酸や副生した水溶性酸性基を塩基性物質で中和してもよい。このような塩基性物質としては、アルカリ金属の水酸化物例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウム等；アンモニアやアンモニア水；アミン化合物が、挙げられる。アミン化合物は、例えば水溶性の揮発アミン、アルカノールアミン等が挙げられる。具体的には、炭素数１～３のアルキル基で置換された揮発性アミン（例えばメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン）；炭素数１～３のアルカノール基で置換されたアルカノールアミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン）；炭素数１～３のアルキル基または炭素数１～３のアルカノール基で置換されたアルキルアルカノールアミンが挙げられる。

上記で得られた濾液の脱塩は、濾液の電導度が最大１．５ｍＳ／ｃｍとなるまで、

例えば限外濾過膜により行なわれる。この範囲外で脱塩を止めると、ＮａＣｌ等の不純物がインキ中に多量に含まれることとなってしまう結果、インキの保存安定性を悪くしてしまう。またより安定なインキを調整するため、前記脱塩の方法は、各種の脱塩方法を組合せたものであってもよい。上記の方法で脱塩された顔料分散液を得ることができる。

このような脱塩された分散液により得られた改質カーボンブラックは、その電導度が０．７ｍＳ／ｃｍ以下となり、保存安定性の良いインキを調製するた

めに用いることができる。

脱塩後、遠心分離機やフィルターを用いて、１μｍ以上の粗大粒子をさらに取り除いて、分散液を得てもよい。粗大粒子は、沈降しやすく沈降率を増加させ、インクジェットプリンタのインキ噴出ノズルの目詰まりを起こしてしまうおそれがあるからである。

本発明の水性インキは、この改質カーボンブラックの分散液を、含有するものである。水性インキは、改質カーボンブラックが含有されているので、鮮明で深みのある黒で濃く綺麗に印刷することができ、保存安定性がよく、長期間保存しても沈降を生じ難いものである。水性インキ全量に対して、改質カーボンブラックが、０．１～２０重量%、好ましくは１～１５重量%含有されている。改質カーボンブラックの含有量が０．１重量%未満では印字又は筆記濃度が不十分となる場合があり、また２０重量%を超える場合には水性インキの粘度が急激に高くなり、インキの吐出時の安定性が低下する場合がある。

また水性インキは、紙で例示される記録媒体へのインキの塗布量が１ｍｇ／ｃｍ^{2}であるときの浸透時間が１秒未満となる浸透性を有していてもよい。塗布量が１ｍｇ／ｃｍ^{2}での浸透時間が１秒未満であるインキとは、具体的には、例えば３６０ｄｐｉ（ドット／インチ）×３６０ｄｐｉの面積に５０ｎｇの水性インキを塗布した場合に、印刷面を触ってもインキで汚れなくなるまでの時間が１秒未満である水性インキを指す。

インキにこのような浸透性を持たせるために、水溶液の表面張力が小さくなる水溶性有機溶剤や界面活性剤のような浸透促進剤が、記録媒体に応じて適量インキに添加される。これにより、記録媒体に対するインキの濡れ性が向上する結果、インキの浸透性が高まる。

水溶性有機溶剤は、例えばエタノール、プロパノール等の低級アルコール；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のカルビトール類；１，２－ヘキサンジオール、１，２－オクタンジオール等の１，２－アルキルジオール類が挙げられる。中でも、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコ

ールモノブチルエーテル等のグリコールブチルエーテル系の水溶性有機溶剤は、特に優れた浸透性を与えるのでより好ましい。

また界面活性剤は、例えば脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤；カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等が挙げられる。中でもノニオン性界面活性剤は、低起泡性であるのでより好ましく、アセチレングリコール系ノニオン性界面活性剤は、優れた浸透性を与えるのでなお一層好ましい。

これらの浸透促進剤として、水溶性有機溶剤と界面活性剤とを単独または併用して用いてもよい。浸透促進剤は、２０℃における水性インキの表面張力が４５ｍＮ／ｍ以下、好ましくは４０ｍＮ／ｍ以下となるように調整しながら、水性インキに添加されることが好ましい。

水性インキには、インクジェット記録に用いた場合にインキを吐出するノズル先端のインキ乾燥防止のために、保湿剤が添加されていてもよい。保湿剤は、水溶性かつ吸湿性の高い材料から選ばれる。具体的には、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，２，６－ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールのようなポリオール類；２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ε－カプロラクタムのようなラクタム類；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、１，３－ジメチルイミダゾリジノン類のような尿素類；マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトースのような糖類が挙げられる。これらの保湿剤の使用量は、特に限定されないが、一般には０．５～５０重量％の範囲である。

水性インキには、必要に応じて、定着剤、ｐＨ調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤のような添加剤が添加されていてもよい。

水性インキは、例えば、改質カーボンブラック濃度５重量％、グリセリン１０重量％、ジエチレングリコール－モノ－ｎ－ブチルエーテル１０重量％に調

製したものである。この水性インキを、１ｍｇ／ｃｍ^{2}塗布した場合、そのインキ層をマクベス濃度計で測定した反射濃度値(ＯＤ値)は、少なくとも１．４である。

このことは、この水性インキで印刷すると深みのある黒で濃く綺麗な印字や画像が得られることを、示している。

この水性インキは、長期安定性が要求されるインキ、例えば、インキ液滴を吐出して記録媒体に付着させるインクジェット記録をするためのインキとして好適に用いられ、また、筆記具用、スタンプ用等のような各種のインキとしても用いられる。この水性インキを筆記用インキ組成物として用いた水性ボールペンは、記録・筆記特性が良好で筆跡ムラのない筆記ができ、更に速記しても文字がかすれることはないものである。

本発明の記録方法は、インキを付着させて記録媒体に記録を行うというものである。

この記録方法は、水性インキの液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であってもよい。この方法は、水性インキを微細なノズルより液滴として吐出して、その液滴を記録媒体に付着させる様々な方式で行なわれるものである。

その幾つかを説明する。第一に挙げられる方式は、静電吸引方式である。この方式には、ノズルとノズルの前方に置いた加速電極の間に強電界を印加し、ノズルからインキを液滴状で連続的に噴射させ、インキ滴が偏向電極間を飛翔する間に印刷情報信号を偏向電極に与えて記録する方式、あるいはインキ滴を偏向することなく印刷情報信号に対応して噴射させる方式がある。

第二の方式は、小型ポンプでインキ液に圧力を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的にインキ滴を噴射させる方式である。噴射したインキ滴は噴射と同時に帯電させ、インキ滴が偏向電極間を飛翔する間に印刷情報信号を偏向電極に与えて記録するというものである。

第三の方式は、圧電素子を用いる方式であり、インキに圧電素子で圧力と印刷情報信号を同時に加え、インキ滴を噴射・記録させる方式である。

第四の方式は、熱エネルギーの作用によりインキを急激に体積膨張させる方

式であり、インキを印刷情報信号に従って微小電極で加熱発泡させ、インキ滴を噴射・記録させる方式である。

インクジェット記録方法は、いずれの方式で行なわれてもよい。

本発明の記録物は、水性インキを用いて記録が行われて得られたものである。この記録物の印刷は、濃度が高く、深みのある黒色であり、綺麗で鮮明である。

[実施例]

以下、本発明のカーボンブラック分散液及び水性インキの実施例を詳細に説明する。

実施例１～３は、本発明を適用する改質カーボンブラックの分散液を調製した例を示す。

（実施例１）分散液Ａの調製

ファーネス法で調製したカーボンブラック原末５００ｇ（一次粒子径＝１８ｎｍ、ＢＥＴ比表面積＝１８０m^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量＝１８６ｍＬ／１００ｇ）を、イオン交換水３７５０ｇに加え、ディゾルバーで撹拌しながら、５０℃まで昇温した。その後、直径０．８ｍｍのジルコニアビーズを用いたサンドミルにより、粉砕しながらこれに、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝１２％）の水溶液５３００ｇを５０～６０℃で３．５時間かけて滴下した。引き続きサンドミルにより３０分間粉砕し続け、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を４００メッシュの金網で濾過し、ジルコニアビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に、水酸化カリウム５％水溶液を加えて、ｐＨ＝７．５に調整した。液の電導度が１．５ｍＳ／ｃｍになるまで限外濾過膜により、脱塩及び精製を行なった。電気透析装置を用いて液の電導度が１．０ｍＳ／ｃｍになるまでさらに脱塩及び精製を行った。その液を、改質カーボンブラックの濃度が１７重量％になるまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、０．６μｍフィルターで濾過した。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンブラックの濃度が１５重量％になるまで希釈し、分散させて、改質カーボンブラックの分散液Ａを得た。

（実施例２）分散液Ｂの調製

ファーネス法で調製したカーボンブラック原末（一次粒子径＝１６ｎｍ、ＢＥＴ比表面積＝２１５m^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量＝２１０ｍＬ／１００ｇ）５００ｇを、イオン交換水３７５０ｇに加え、ディゾルバーで撹拌しながら、５０℃まで昇温した。その後、直径０．８ｍｍのジルコニアビーズを用いたサンドミルにより、粉砕しながらこれに、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝１２％）の水溶液７０００ｇを５０～６０℃で３．５時間かけて滴下した。引き続きサンドミルにより３０分間粉砕し続け、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を４００メッシュの金網で濾過し、ジルコニアビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に、水酸化ナトリウム５％水溶液を加えて、ｐＨ＝７．５に調整した。液の電導度が１．５ｍＳ／ｃｍになるまで限外濾過膜により、脱塩及び精製を行なった。電気透析装置を用いて液の電導度が１．０ｍＳ／ｃｍになるまでさらに脱塩及び精製を行った。

その液を、改質カーボンブラックの濃度が１７重量％になるまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、０．６μｍフィルターで濾過した。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンブラックの濃度が１５重量％になるまで希釈し、分散させて、改質カーボンブラックの分散液Ｂを得た。

（実施例３）分散液Ｃの調製

ファーネス法で調製したカーボンブラック原末５００ｇ（一次粒子径＝１７ｎｍ、ＢＥＴ比表面積＝２００m^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量＝１８５ｍＬ／１００ｇ）を、イオン交換水３７５０ｇに加え、ディゾルバーで撹拌しながら、５０℃まで昇温した。その後、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度１２％）の水溶液５４００ｇを５０～６０℃で３．５時間かけて滴下した。滴下終了直後に直径３ｍｍのガラスビーズを加え、５０℃で３０分間撹拌し、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を４００メッシュの金網で濾過し、ガラスビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に水酸化ナトリウム５％水溶液を加えて、ｐＨ＝７．５に調整

した。液の電導度が１．５ｍＳ／ｃｍになるまで限外濾過膜により脱塩及び精製を行なった。電気透析装置を用いて液の電導度が１．０ｍＳ／ｃｍになるまで脱塩及び精製を行った。その液を、改質カーボンブラックの濃度が１７重量％になるまで濃縮した。

この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、０．６μｍフィルターで濾過した。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンブラックの濃度が１５重量％になるまで希釈し、分散させて、改質カーボンブラックの分散液Ｃを得た。

次に本発明の適用外となる分散液を調製した例を、比較例１～３として示す。

（比較例１）分散液Ｄの調製

カーボンブラック原末（一次粒子径＝２０ｎｍ、ＢＥＴ比表面積＝１２４ｍ^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量＝１６５ｍＬ／１００ｇ）５００ｇを、イオン交換水３７５０ｇに加え、ディゾルバーで撹拌しながら、５０℃まで昇温した。その後、直径０．８ｍｍのジルコニアビーズを用いたサンドミルにより、粉砕しながらこれに、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝１２％）の水溶液２２５０ｇを５０～６０℃で３．５時間かけて滴下した。引き続きサンドミルにより３０分間粉砕し続け、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を４００メッシュの金網で濾過し、ジルコニアビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に、水酸化ナトリウム５％水溶液を加えて、ｐＨ＝７．５に調整した。液の電導度が１．５ｍＳ／ｃｍになるまで限外濾過膜により、脱塩及び精製を行なった。その液を、改質カーボンブラックの濃度が１７重量％になるまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、０．６μｍフィルターで濾過した。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンブラックの濃度が１５重量％になるまで希釈し、分散させて、改質カーボンブラックの分散液Ｄを得た。

（比較例２）分散液Ｅの調製

カーボンブラック原末（一次粒子径＝４０ｎｍ、ＢＥＴ比表面積＝５６ｍ^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量＝１２２ｍＬ／１００ｇ）５００ｇを、イオン交換水３７５０ｇに加え、ディゾルバーで撹拌しながら、５０℃まで昇温した。その後、

直径０．８ｍｍのジルコニアビーズを用いたサンドミルにより、粉砕しながらこれに、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝１２％）の水溶液１７００ｇを５０～６０℃で３．５時間かけて滴下した。引き続きサンドミルにより３０分間粉砕し続け、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を４００メッシュの金網で濾過し、ジルコニアビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に水酸化ナトリウム５％水溶液を加えて、ｐＨ＝７．５に調整した。液の電導度が１．５ｍＳ／ｃｍになるまで限外濾過膜により、脱塩及び精製を行なった。その液を、改質カーボンブラックの濃度が１７重量％になるまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、０．６μｍフィルターで濾過した。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンブラックを濃度１５重量％になるまで希釈し、分散させて、カーボンブラックの分散液Ｅを得た。

（比較例３）分散液Ｆの調製

カーボンブラック原末（一次粒子径＝１９ｎｍ、ＢＥＴ比表面積＝１４５ｍ^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量＝１２５ｍＬ／１００ｇ）５００ｇを、イオン交換水３７５０ｇに加え、ディゾルバーで撹拌しながら、５０℃まで昇温した。その後、直径０．８ｍｍのジルコニアビーズを用いたサンドミルにより、粉砕しながらこれに、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝１２％）４５００ｇの水溶液を５０～６０℃で３．５時間かけて滴下した。引き続きサンドミルにより３０分間粉砕し続け、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を４００メッシュ金網で濾過し、ジルコニアビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に水酸化ナトリウム５％水溶液を加えｐＨ＝７．５に調整した後、限外濾過膜で電導度が１．５ｍＳ／ｃｍになるまで脱塩及び精製を行なった。その液を、改質カーボンブラックの濃度が１７重量％になるまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、０．６μｍフィルターで濾過を行った。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンブラックの濃度が１５重量％になるまで希釈し、分散させて、カーボンブラックの分散液Ｆを得た。

（比較例４）分散液Ｇの調製

カーボンブラック原末（一次粒子径＝１９ｎｍ、ＢＥＴ比表面積＝１５３ｍ^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量＝１３０ｍＬ／１００ｇ）５００ｇを、イオン交換水３７５０ｇに加え、ディゾルバーで撹拌しながら、５０℃まで昇温した。その後、直径０．８ｍｍのジルコニアビーズを用いたサンドミルにより、粉砕しながら

これに、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度＝１２％）５５００ｇの水溶液を５０～６０℃で３．５時間かけて滴下した。引き続きサンドミルにより３０分間粉砕し続け、改質カーボンブラックが含まれている反応液を得た。この反応液を４００メッシュ金網で濾過し、ジルコニアビーズ及び未反応カーボンブラックと、反応液とを分別した。分別して得た反応液に水酸化ナトリウム５％水溶液を加えｐＨ＝７．５に調整した後、限外濾過膜で電導度が１．５ｍＳ／ｃｍになるまで脱塩及び精製を行なった。その液を、改質カーボンブラックの濃度が１７重量％になるまで濃縮した。この濃縮液を、遠心分離機にかけ粗大粒子を取り除き、０．６μｍフィルターで濾過を行った。得られた濾液にイオン交換水を加え、改質カーボンブラックの濃度が１５重量％になるまで希釈し、分散させて、カーボンブラックの分散液Ｇを得た。

上記実施例１～３の分散液Ａ～Ｃと、比較例１～４の分散液Ｄ～Ｇについて、以下のようにして物性評価を行なった。

（改質カーボンブラックのラクトン基及びカルボキシル基存在量の測定）

得られた改質カーボンブラックを６０℃で１５時間乾燥し、そのカーボンブラックを用い、熱分解ガスクロマト装置ＨＰ５８９０Ａ（ヒューレットパカード社製の商品名）を使用して、３５８℃でラクトン基、６５０℃でカルボキシル基が夫々分解して生じるCO_2を測定した。測定値からカーボンブラックのラクトン基及びカルボキシル基の存在量を換算した。

（改質カーボンブラックの電導度の測定方法）

上記の方法で乾燥して得られた改質カーボンブラック２．５ｇにイオン交換水４７．５ｇを加え超音波を５分間照射した。その後５分間撹拌し電導度を測定した。

（改質カーボンブラック平均粒子径の測定）

０．０６５重量％の改質カーボンブラック濃度に調整した水溶液について、

粒度分析計ＭＩＣＲＯＴＲＡＣ９３４０－ＵＰＡ（マイクロトラック社製の商品名）を用い、平均粒子径を測定した。

その評価結果を表１に示す。

［表１］

実施例		1	2	3
カーボンブラック原末	ラクトン基存在量 (μmol／g)	35	41	51
	ラクトン基／カルボキシル基	0.75	0.77	0.71
改質カーボンブラック	ラクトン基存在量 (μmol／g)	737	711	648
	カルボキシル基存在量 (μmol/g)	742	710	717
	ラクトン基／カルボキシル基	0.99	1.00	0.90
	平均粒子径 (nm)	175	240	173
	電導度 (mS／cm)	0.48	0.52	0.45

比較例		1	2	3	4
カーボンブラック原末	ラクトン基存在量 (μmol／g)	18	16	20	10
	ラクトン基／カルボキシル基	0.48	0.59	0.60	0.43
改質カーボンブラック	ラクトン基存在量 (μmol／g)	210	160	420	255
	カルボキシル基存在量 (μmol/g)	350	280	670	780
	ラクトン基／カルボキシル基	0.60	0.62	0.63	0.33
	平均粒子径 (nm)	205	280	170	185
	電導度 (mS／cm)	0.78	0.92	1.02	0.95

（７０℃放置の長期保存試験）

実施例１～３で得られた分散液Ａ～Ｃと比較例１～４で得られた分散液Ｄ～Ｇを用い７０℃、５週間放置における粘度と平均粒子径についてその変化率を測定する長期保存試験を行なった。

（ａ）７０℃、５週間放置前後の分散液の粘度変化率の測定

改質カーボンブラックの濃度を１５重量％に調整した分散液と、それを７０℃で５週間放置した後の分散液とについて、Ｅ型粘度計ＲＥ５５０Ｌ（東機産業社製の商品名）を用い、夫々の粘度の測定をして、その変化率を算出した。

［数２］

$$\text{粘度変化率（\%）} = \frac{\text{放置後の分散液の粘度} - \text{放置前の分散液の粘度}}{\text{放置前の分散液の粘度}} \times 100$$

（ｂ）７０℃、５週間放置前後のカーボンブラックの平均粒子径変化率の測定

７０℃で５週間放置前と放置後の分散液を用い前記の方法で、夫々の平均粒子径を測定し、その変化率を算出した。

［数３］

$$\text{平均粒子径変化率（\%）} = \frac{\text{放置後の平均粒子径} - \text{放置前の平均粒子径}}{\text{放置前の平均粒子径}} \times 100$$

その評価結果を表２に示す。

［表２］

実　施　例	1	2	3
70℃ 5週間放置後の粘度変化率(%)	-5.9	3.4	6.2
70℃ 5週間放置後の平均粒子径変化率(%)	2.9	-4.2	4.6

比　較　例	1	2	3	4
70℃ 5週間放置後の粘度変化率(%)	90.0	84.2	29.0	48.0
70℃ 5週間放置後の平均粒子径変化率(%)	26.8	23.2	16.6	20.3

表２から明らかなように、実施例の改質カーボンブラックを用いたカーボンブラック分散液は安定であるが、比較例の改質カーボンブラックを用いたカーボンブラック分散液は、長期保存安定性に問題があった。

表３に、異なるインキ組成（α 組成と β 組成）の水性インキを製造した例を示す。なお、カーボンブラック分散液は、表３に示すように、実施例の水性インキについては先述した分散液Ａ～Ｃを用い、比較例の水性インキについては先述した分散液Ｄ～Ｇを用いた。

（１）水性インキ組成：α 組成の調製

カーボンブラック分散液の２３．３ｇに、イオン交換水３２．７ｇ、グリセリン７ｇ、及びジエチレングリコールーモノーｎーブチルエーテル７ｇを加えて撹拌した。これをポリテトラフルオロエチレン製で孔径５μｍのメンブランフィルター（ミリポア社製の商品名）により濾過し、水性インキを調製した。

（２）水性インキ組成：β 組成の調製

カーボンブラック分散液の３２．７ｇに、イオン交換水２６．８ｇ、グリセリン７ｇ、トリエチレングリコールーモノーｎーブチルエーテル２．１ｇ、オルフィンＥ１０１０（日信化学工業社製の商品名）０．７ｇ、及びトリエタノールアミン０．７ｇを加えて撹拌した。これをポリテトラフルオロエチレン製

で孔径５μｍのメンブランフィルター（ミリポア社製の商品名）により濾過し、水性インキを調製した。

上記実施例４～９及び比較例５～８の水性インキとについて、以下のようにして物性評価を行なった。

（水性インキの沈降率の測定方法）

α 組成液３０ｇを沈降管に封入し、１１０００Ｇの重力加速度で１０分間遠心分離処理を行なった。その上澄み液４ｇを精秤し、１Ｌメスフラスコで希釈した。ついでこの希釈液を５ｍＬホールピペットに量り取り、１００ｍＬメスフラスコで希釈した。この液の５００ｎｍ波長における吸光度Ｗ１を測定した。同様に遠心処理前の調製液を希釈したときの吸光度Ｗ０を測定し、

［数４］

$$\text{沈降率（\%）} = \left(1 - \frac{\text{吸光度値W1}}{\text{吸光度値W0}} \right) \times 100$$

の計算式により沈降率を算出した。

（水性インキの放置後の沈降の有無の観察）

水性インキ５０ｇを室温で半年間放置後、目視で観察し、沈降の有無を判定した。

（水性インキによる印刷物の反射濃度値）

得られた水性インキをインクジェット記録装置ＥＭ－９００Ｃ（セイコーエプソン社製の商品名）に充填し、インキの塗布量が１ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように調節して、中性普通紙であるゼロックスーＰ（富士ゼロックス社製の商品名）に、印刷した。印刷物を乾燥後、マクベス濃度計ＴＲ－９２７（コールモーゲン社製の商品名）により、反射濃度値（ＯＤ値）を測定した。

その評価結果を表３に示す。

［表３］

インキ組成	実施例	4	5	6
α組成	カーボンブラック分散液	A	B	C
	沈降率(%)	23	25	21
	放置後の沈降の有無	沈降せず	沈降せず	沈降せず
	印刷物のOD値	1.48	1.49	1.46

インキ組成	比較例	5	6	7	8
α組成	カーボンブラック分散液	D	E	F	G
	沈降率(%)	70	97	50	60
	放置後の沈降の有無	沈降あり	沈降あり	沈降あり	沈降あり
	印刷物のOD値	1.34	1.35	1.37	1.37

インキ組成	実施例	7	8	9
β組成	カーボンブラック分散液	A	B	C
	放置後の沈降の有無	沈降せず	沈降せず	沈降せず
	印刷物のOD値	1.42	1.41	1.40

表3から明らかなように、実施例の改質カーボンブラックを用いて調製した水性インキは、カーボンブラックが長期間、沈降せず、印刷すると深みのある黒となった。また比較例の改質カーボンブラックを用いて調製した水性インキは、カーボンブラックが沈降したり、長期保存安定性に問題があったりした。

産業上の利用可能性

本発明の改質カーボンブラック分散液は、簡便に大量に製造することが可能で、分散剤や界面活性剤を用いなくとも、カーボンブラックが水に均質に分散している。この改質カーボンブラックの分散液は、高分子分散剤を必要としないので、分散液の粘度やカーボンブラックの粒径が増大せず、保存性が良好で、長期安定性が要求される水性インキ用として、好適に用られる。

本発明の改質カーボンブラックの分散液を含む水性インキは、インクジェットプリンタ用として、好適に用られる。このインキは、保存安定性がよく長期間保存しても沈降を生じにくく、品質保持期限が長い。またインクジェットプリンタのインキ噴出ノズルの目詰まりを惹き起こし難い。このインキを用いて印刷すると、印字や画像は、印字濃度が高く、鮮明で深みのある黒色で綺麗である。

請 求 の 範 囲

1． カーボンブラック原末を酸化処理して得た改質カーボンブラックが分散している液において、該改質カーボンブラックは表面に、カルボキシル基と、その０．８～１．１倍のモル比であって該改質カーボンブラックの重量当たりのモル数で５００μｍｏｌ／ｇ以上のラクトン基とを、有していることを特徴とする改質カーボンブラックの分散液。

2． 前記カルボキシル基は、前記改質カーボンブラックの重量当たりのモル数で７００μｍｏｌ／ｇ以上であることを特徴とする請求項１に記載の改質カーボンブラックの分散液。

3． 前記改質カーボンブラックの平均粒子径は、１５０～２５０ｎｍであることを特徴とする請求項２に記載の改質カーボンブラックの分散液。

4． 前記カーボンブラック原末は、カルボキシル基と、その０．６５～１．１倍のモル比であって、前記カーボンブラック原末の重量当たりのモル数で、２０μｍｏｌ／ｇ以上のラクトン基とを、予めその表面に有していることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の改質カーボンブラックの分散液。

5． 前記カーボンブラック原末は、一次粒子径が１１～１８ｎｍ、ＢＥＴ比表面積が少なくとも１８０m^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量が少なくとも１８０ｍＬ／１００ｇであることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の改質カーボンブラックの分散液。

6． 前記カーボンブラック原末は、次亜ハロゲン酸または／及び次亜ハロゲン酸塩で前記酸化処理されたものであることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の改質カーボンブラックの分散液。

7．　前記カーボンブラック原末は、その表面積あたり０．６×１０$^{-4}$～１．５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｍ^{2}の塩素量の次亜ハロゲン酸または／及び次亜ハロゲン酸塩で前記酸化処理されたものであることを特徴とする請求項６に記載の改質カーボンブラックの分散液。

8．　７０℃で５週間経過時に、前記改質カーボンブラックの平均粒子径変化率が１５％以下であることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の改質カーボンブラックの分散液。

9．　７０℃で５週間経過時に、粘度変化率が１０％以下であることを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の改質カーボンブラックの分散液。

１０．前記酸化処理して、得られた液を脱塩することにより、それに含有された前記改質カーボンブラックは、その電導度が０．７ｍＳ／ｃｍ以下であることを特徴とする請求項１～９のいずれか１項に記載の改質カーボンブラックの分散液。

１１．　請求項１～１０のいずれか１項に記載の改質カーボンブラックの分散液を含有することを特徴とする水性インキ。

１２．　前記改質カーボンブラックの沈降率が３０％以下であることを特徴とする請求項１１に記載の水性インキ。

１３．　記録媒体へのインキの塗布量が１ｍｇ／ｃｍ^{2}であるときの浸透時間が、１秒未満である浸透性を有することを特徴とする請求項１１または１２に記載の水性インキ。

１４．　２０℃における表面張力が４５ｍＮ／ｍ以下であることを特徴とする

請求項１１～１３のいずれか１項に記載の水性インキ。

１５．　グリコールブチルエーテル系の水溶性有機溶剤を含んでいることを特徴とする請求項１１～１４のいずれか１項に記載の水性インキ。

１６．　ノニオン性界面活性剤を含んでいることを特徴とする請求項１１～１５のいずれか１項に記載の水性インキ。

１７．　前記ノニオン性界面活性剤がアセチレングリコール系界面活性剤であることを特徴とする請求項１６に記載の水性インキ。

１８．　請求項１１～１７のいずれか１項に記載の水性インキを付着させて記録媒体に記録を行うことを特徴とする記録方法。

１９．　前記水性インキの液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であることを特徴とする請求項１８に記載の記録方法。

２０．　請求項１８または１９に記載の記録方法によって記録された記録物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/005908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09C1/48, 1/58, C09D11/00, 11/02, 11/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C09C1/48, 1/58, C09D11/00, 11/02, 11/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/075246 A1 (Orient Chemical Industry Co., Ltd.), 14 December, 2000 (14.12.00), Claims; page 6, line 20 to page 8, line 5; page 10, 3rd line from the bottom to page 14, 7th line from the bottom & EP 1120446 A1 & US 6468342 B1	1-20
X	JP 2000-345085 A (Seiko Epson Corp.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims; Par. Nos. [0018], [0020], [0032] to [0035] (Family: none)	1-20

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 May, 2004 (26.05.04)	15 June, 2004 (15.06.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/005908

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-345086 A (Seiko Epson Corp.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims; Par. Nos. [0018], [0020], [0033] to [0039] (Family: none)	1-20
X	JP 61-919 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 06 January, 1986 (06.01.86), Claims; page 3, lower left column, line 5 to lower right column, line 11 & US 4716076 A & KR 9300072 B1	1-20

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP2004／005908

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁷ C09C1／48, 1／58, C09D11／00, 11／02, 11／16

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁷ C09C1／48, 1／58, C09D11／00, 11／02, 11／16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報　1922－1996年
日本国公開実用新案公報　1971－2004年
日本国登録実用新案公報　1994－2004年
日本国実用新案登録公報　1996－2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	WO 00/075246 A1（オリエント化学工業株式会社）2000.12.14 特許請求の範囲、第6頁第6頁第20行～第8頁第5行、第10頁下から3行～第14頁下から7行 & EP 1120446 A1 & US 6468342 B1	1－20
X	JP 2000-345085 A（セイコーエプソン株式会社）2000.12.12 特許請求の範囲、【0018】【0020】【0032】-【0035】 （ファミリーなし）	1－20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
26．05．2004	15.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	山田　泰之	4V	8720
	電話番号　03－3581－1101　内線　3483		

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（2004年1月）

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP 2000-345086 A (セイコーエプソン株式会社) 2000.12.12 特許請求の範囲、【0018】【0020】【0033】-【0039】 (ファミリーなし)	１－２０
X	JP 61-919 A (日立マクセル株式会社) 1986.01.06 特許請求の範囲、第３頁左下欄第５行～右下欄第１１行 & US 4716076 A & KR 9300072 B1	１－２０